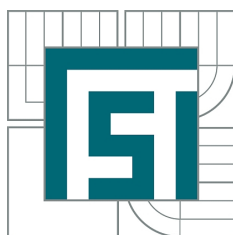


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## PASIVACE POVRCHU GERMANIA METODOU ALD

PASSIVATION OF GERMANIUM SURFACE USING ALD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAKUB KUBA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Jakub Kuba

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Pasivace povrchu germania metodou ALD**

v anglickém jazyce:

### **Passivation of germanium surface using ALD**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vlastní oxid germania je v porovnání s křemíkem z pohledu elektroniky nekvalitní - je chemicky nestálý a obsahuje velké množství defektů na rozhraní substrát-oxid. Důsledkem je obtížná manipulace s Fermiho hladinou či malý fotoluminiscenční výtěžek, neboť převažují nezářivé přechody. Problém je možné řešit pasivací povrchu např. monovrstvou molekul nebo pokrytím povrchu jiným oxidem.

Cíle bakalářské práce:

1. Proved'te rešerši tematiky pasivace germania
2. Seznamte se s metodou ALD a připravte oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  a  $\text{SiO}_2$  na Ge substrát
3. Analyzujte připravené vrstvy pomocí XPS

Seznam odborné literatury:

- [1] George S. M., Atomic Layer Deposition: An overview, Chemical Reviews 110 (2010) 111-131.
- [2] Hanrath T. et al., JACS 126 (2004) 15466-15472.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 28.11.2013

L.S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty



## **Abstrakt**

Práce se zabývá pasivací povrchu germania pomocí chemického leptání a metodou depozice atomárních vrstev (ALD). Sledována byla především rychlost oxidace povrchu germania a zastoupení jednotlivých oxidů germania po použití vybraných metod pasivace. Součástí práce je rešerše odstraňování nativních oxidů germania a stručný popis použitých metod využívaných pro analýzu (XPS) a depozici tenkých vrstev (ALD).

## **Summary**

The thesis deals with passivation of germanium surfaces by chemical etching and atomic layer deposition (ALD). Attention was paid to the rate of oxidation of germanium surfaces after selected passivation methods and the composition of the germanium suboxides. In the thesis selected methods for germanium oxide removal are reviewed and a brief description of the methods used for analysis (XPS) and thin film deposition (ALD) is given.

## **Klíčová slova**

Germanium, Ge, pasivace, nativní oxidy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, systém pro depozici atomárních vrstev.

## **Keywords**

Germanium, Ge, passivation, native oxides, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic layer deposition.

KUBA, Jakub. *Pasivace povrchu germania metodou ALD*. Brno, 2014. 26 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Miroslav KOLÍBAL.



Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci *Pasivace povrchu germania metodou ALD* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D., s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Jakub Kuba



Děkuji svému školiči Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za vždy pozitivní a motivující přístup a cenné rady, které jsem pod jeho vedením bakalářské práce obdržel. Děkuji své rodině a přítelkyni za podporu a shovívavost a děkuji každému, kdo se na této práci podílel jakoukoliv formou.

Jakub Kuba



# Obsah

<b>1. Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie</b>	<b>3</b>
<b>3. Metody odstraňování nativních oxidů mokrou cestou</b>	<b>5</b>
<b>4. Systém pro depozici atomárních vrstev</b>	<b>15</b>
4.1. Princip a historie ALD . . . . .	15
4.2. Model depozice $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	16
4.3. Termální ALD . . . . .	17
4.4. ALD s využitím plazmy . . . . .	17
<b>5. Příprava vzorků s využitím ALD a jejich následná analýza</b>	<b>19</b>
5.1. Pasivace vrstvou $\text{SiO}_2$ . . . . .	19
5.2. Pasivace vrstvou $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	20
<b>6. Závěr</b>	<b>23</b>
<b>Literatura</b>	<b>25</b>





# 1. Úvod

Germanium je prvek IV. A skupiny periodické soustavy prvků. V této skupině je spolu s křemíkem, uhlíkem, cínem a olovem. Byl objeven v roce 1886 německým fyzikem Clemensem A. Winklerem. V zemské kůře se vyskytuje v koncentraci  $5 \cdot 10^{-4} \%$  až  $7 \cdot 10^{-4} \%$ , což je mnohem méně v porovnání s křemíkem, který má v zemské kůře zastoupení 25,7 % až 28,2 %.

Zájem o germanium započal v polovině minulého století, kdy byly vyrobeny první polovodičové součástky z germania. Tento zájem ale rychle upadl a dominantní postavení v polovodičovém průmyslu získal křemík. Toto postavení získal z několika důvodů. Jedním z nich byla vysoká dostupnost a levnější výroba křemíku oproti germaniu. S vývojem polovodičových součástek nabývalo také na důležitosti rozhraní polovodič-oxid. Dielektrická vrstva začala hrát také klíčovou roli díky enormnímu rozmachu výroby MOS struktur. Všechny tyto požadavky na kvalitní a snadno dosažitelné rozhraní polovodiče a oxidu splňoval křemík a jeho oxid  $\text{SiO}_2$ . Křemík a  $\text{SiO}_2$  vytváří téměř dokonalé rozhraní bez defektů [1]. Navíc je poměrně snadno realizovatelné tzv. termickou oxidací. Za atmosférických podmínek stabilní oxid  $\text{SiO}_2$  dokáže také výborně křemíkový povrch pasivovat a znemožňuje tedy dalším atomům a molekulám vytvořit vazbu přímo s křemíkem, který je součástí substrátu.

Rozhraní  $\text{Si-SiO}_2$  ale přestává být s čím dál většími požadavky na miniaturizaci dostatečným a to především kvůli nedostačujícím dielektrickým vlastnostem oxidu  $\text{SiO}_2$ . Tento oxid je tedy třeba nahradit jiným dielektrikem. Tím ovšem ztrácíme největší výhodu křemíku jako materiálu pro výrobu polovodičových součástek, což je právě kvalitní a snadno vyrobitelné rozhraní polovodič-oxid. Je tedy opět na místě směřovat více pozornosti k dalším materiálům, které v budoucnosti mohou vlastnostmi nedostačující křemík nahradit.

Kvůli vysokému rozmachu křemíkového polovodičového průmyslu v minulém století se věnovala germaniu jen malá pozornost. V porovnání s křemíkem, který je dnes nejvíce probádaným prvkem, je známo o germaniu méně informací. Germanium dosahuje lepší děrové vodivosti oproti křemíku. Má také menší šířku zakázaného pásu [2]. Tyto faktory by měly vést k rychleji pracujícím a energeticky méně náročným polovodičovým součástkám.

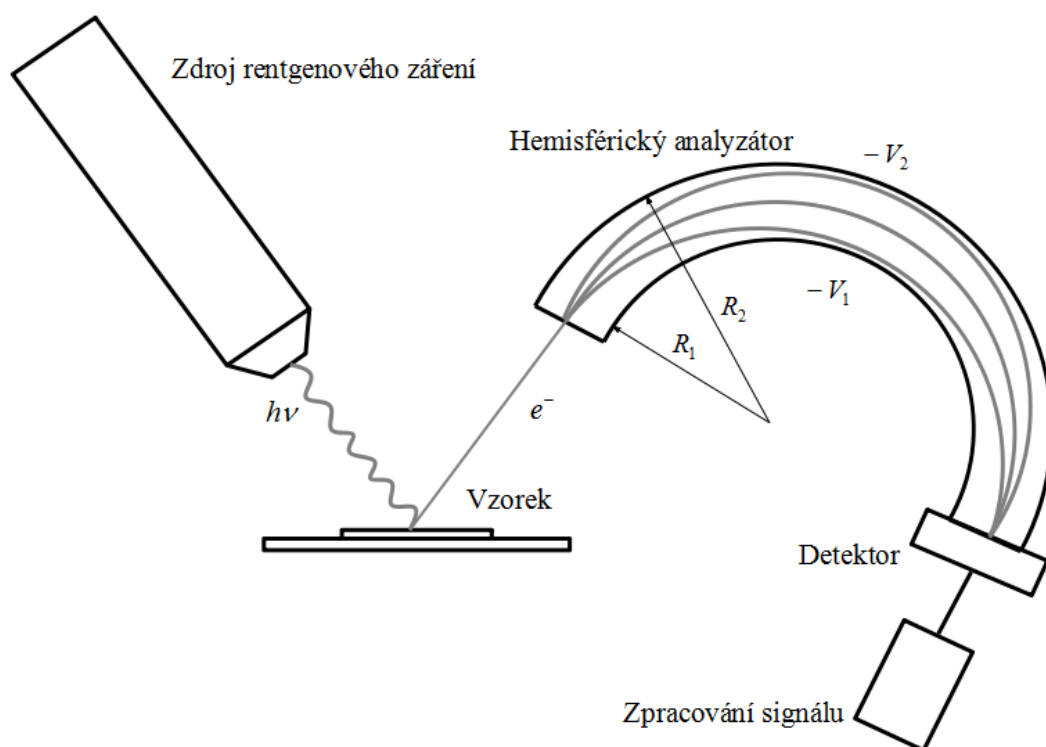
Tato práce se zaměřuje na odstranění nativních oxidů germania a následnou pasivaci povrchu germania metodou ALD (Atomic Layer Deposition). V kapitole 2 lze nalézt popis použité analytické metody (XPS), dále pak v kapitole 3 řeší odstranění oxidů germania mokrou cestou, v kapitole 4 popis a možnosti systému pro depozici atomárních vrstev (ALD) a v neposlední řadě analýzu účinnosti vybraných pasivačních metod germania v kapitolách 3 a 5.

## 1. ÚVOD

## 2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová a fotoelektronová spektroskopie (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy nebo také ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) je metoda, pomocí které lze studovat tenké vrstvy. Dostáváme informace o tom, z jakých prvků se materiál tvořící tenkou vrstvou skládá, ale také o vazbách mezi jednotlivými atomy. Pomocí úhlově závislých měření lze získat také znalosti o rozložení sledovaných atomů v závislosti na hloubce pod povrchem vzorku [3]. V této práci slouží XPS jako hlavní metoda pro analýzu vzorků.

Metoda XPS je založena na energetickém filtrování elektronů emitovaných z povrchu vzorku. K této emisi z povrchu dochází pomocí rentgenového záření. Mezi základní součásti XPS aparatury patří vakuová komora, zdroj rentgenového záření, hemisférický analyzátor a detektor elektronů.



Obrázek 2.1: Ilustrační schéma aparatury pro XPS. Rentgenové záření dopadá na povrch vzorku, ze kterého jsou emitovány elektrony. Počet těchto elektronů v závislosti na jejich kinetické energii je poté analyzován hemisférickým analyzátozem. Po průchodu analyzátozem jsou elektrony detekovány pomocí kanálkového násobiče (tzv. channeltronu). Výstupem měření je fotoelektronové spektrum vzorku.

## 2. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

Ze žhaveného vlákna zdroje rentgenového záření jsou emitovány elektrony, které jsou urychlovány napětím v řádech desítek kV. Tyto elektrony dopadají na hliníkovou nebo hořčíkovou anodu. Po jejich dopadu vzniká rentgenové záření, které se dělí na spojitě (brzděné) a charakteristické pro konkrétní prvek, z něhož je anoda vyrobena. Brzděné záření vzniká změnou kinetické energie elektronů, které dopadají na anodu. Vznik charakteristického rentgenového záření lze vysvětlit tak, že některé elektrony dopadající na atomy anody vyrazí z některých těchto atomů jejich vnitřní elektrony. Tyto prázdné atomové orbitály poté zaplní elektrony z vnějších vrstev. Energie, kterou elektrony z vnějších vrstev při tomto procesu ztrácí, je emitována formou rentgenového záření. Pro XPS se nejčastěji využívá charakteristické záření  $K_\alpha$ , které má pro hořčíkovou anodu energii 1253,6 eV a pološířku 0,7 eV a pro hliníkovou anodu energii 1486,6 eV a pološířku 0,85 eV. Pološířku čáry lze ovšem ještě zúžit pomocí difrakce na krystalu. Lze tak dosáhnout šířky čáry až 0,3 eV. Okénko, z něž rentgenové záření vystupuje, je zakryto hliníkovou fólií. Tato fólie chrání vzorek před elektrony a kontaminací, která by mohla ve zdroji záření vzniknout. Zdroj rentgenového záření je chlazen vodou pro dobrý odvod tepla, které zde vzniká. Pro dosažení větší intenzity záření a větší monochromatickosti lze použít také synchrotronového záření, emitovaného speciálně stavěnými synchrotrony [4].

Charakteristické rentgenové záření dopadá na analyzovaný vzorek, kde proniká až několik  $\mu\text{m}$  pod povrch. Záření je absorbováno atomy, které se zde nacházejí a energie může být předána některému z vnitřních elektronů. Ne všechny tyto elektrony opouštějí vzorek. Některé elektrony mohou ztratit část své kinetické energie v důsledku tzv. nepružného (neelastického) rozptylu a nemají poté dostatečnou energii k úniku z materiálu. Mohou nastat i pružné (elastické) srážky elektronů bez ztráty kinetické energie, avšak se změnou směru pohybu elektronu. Některé elektrony poté opouštějí vzorek s kinetickou energií, které je rovna

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_{\text{spec}}, \quad (2.1)$$

kde  $E_k$  je kinetická energie emitovaného elektronu,  $h\nu$  je energie rentgenového záření,  $E_b$  je vazebná energie hladiny vztažená k Fermiho mezi a  $\Phi_{\text{spec}}$  je výstupní práce spektrometru. Elektrony, které jsou emitovány ze vzorku, jsou často označovány jako fotoelektrony.

Právě fotoelektrony jsou hlavním důvodem, proč musíme pracovat ve vakuu. Při tlaku v komoře větším než  $10^{-5}$  Pa již dochází k příliš častým srážkám s molekulami zbytkové atmosféry. Fotoelektrony pak mohou ztrácet část své kinetické energie. Elektron po srážce s molekulou zbytkové atmosféry může také změnit směr. Větší množství takto ovlivněných elektronů může mít relevantní dopad na celý experiment. Pro zjištění rozložení energií fotoelektronů používáme hemisférický analyzátor. Ten tvoří dvě soustředné kulové plochy s poloměry  $R_1 < R_2$  a potenciály  $V_1 > -V_2$ . Pro kinetickou energii  $E_k$  prošlého fotoelektronu platí

$$e^-(V_2 - V_1) = E_k \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (2.2)$$

Pro lepší signál je jako detektor využíván channeltron. Signál je dále zpracován pomocí výpočetní techniky. Dostáváme tak energetické fotoelektronové spektrum vzorku nebo-li závislost počtu detekovaných elektronů na jejich kinetické energii.

Dle kinetické energie elektronů je poté možné určovat prvky vyskytující se ve vzorku pomocí píků, které jsou rozpoznávány v naměřeném spektru. Také lze rozeznávat chemické vazby mezi atomy, protože zejména u elektronů, které se účastní vazebné interakce, dochází ke změně jejich vazebné energie. Tvar píků má jak lorentzovskou, tak gaussovskou povahu. Při fitování píku spektra je nezbytné provést konvoluci gaussovského a lorentzovského příspěvku.

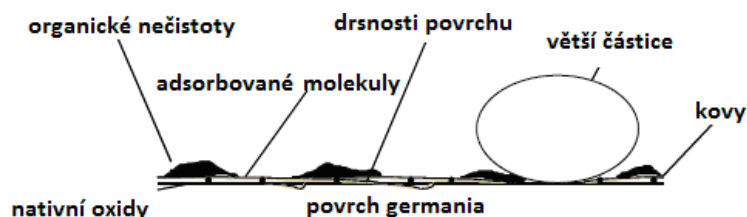
### 3. Metody odstraňování nativních oxidů mokrou cestou

Nestabilita nativního oxidu  $\text{GeO}_2$  zabraňuje použití germania v integrovaných obvodech.  $\text{SiO}_2$  může tvořit až pozoruhodně stabilní pasivační vrstvu křemíku a funguje také jako dobrý izolátor s výbornými vlastnostmi na rozhraní s Si.  $\text{GeO}_2$  má na rozdíl od  $\text{SiO}_2$  mnoho nežádoucích vlastností. Jedna z nich je rozpustnost ve vodě, která předznamenává snadno odstranitelný oxid nevhodný pro pasivaci. Jeho rozhraní s Ge navíc obsahuje mnoho defektů [5].

Další rozdíl mezi  $\text{SiO}_2$  a  $\text{GeO}_2$  je v možnosti jejich výroby pomocí termální oxidace. Pomocí ní lze vyrobit  $\text{SiO}_2$ , ale  $\text{GeO}_2$  již ne.  $\text{SiO}_2$  lze tedy růst na zahřívaném substrátu, který je zbaven všech nativních oxidů za současného přívodu  $\text{O}_2$  [6]. Tento postup vede u germania k růstu  $\text{Ge}_2\text{O}$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  a k minimálnímu nebo žádnému růstu  $\text{GeO}_2$ . Pokud bychom pouze zahřívali křemíkový substrát s vrstvou nativních oxidů bez přívodu  $\text{O}_2$ , dochází ke zvyšování koncentrace  $\text{SiO}_2$  na úkor ostatních suboxidů [7][8]. U germania vede tento postup k růstu koncentrace  $\text{GeO}$  znevýhodňující ostatní oxidy. Při zahřátí substrátu nad  $450^\circ\text{C}$  se desorbují z povrchu všechny oxidy včetně  $\text{GeO}$  a vytvoří se tak oxidu prostý povrch [9]. V minulosti bylo také věnováno mnoho pozornosti tvorbě oxidů germania mokrou cestou. V tomto směru patří mezi nejpoužívatelnější oxidace pomocí  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  v nejrůznějších koncentracích. Mnoho prací věnuje pozornost kombinaci  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Tento postup ovšem vede k nárůstu všech oxidačních stavů germania s výjimkou  $\text{GeO}_2$ , což se dá očekávat pokud vezmeme v úvahu, že  $\text{GeO}_2$  je ve vodě rozpustný oxid [9]. Rozmanitost oxidů vytvořených mokrou cestou ale není vhodná pro pasivaci a další průmyslové využití. Je tedy na místě zkoušet pasivovat germanium jinými prvky a sloučeninami.

Existuje mnoho vyzkoušených metod jak z povrchu germania nativní oxidy odstranit. Některé metody leptání zahrnují i pasivaci germania, tzn. že ihned po odstranění nativních oxidů se na povrch vzorku ponořeného v leptací kapalině navazují atomy nebo molekuly, které po vytažení vzorku z kapaliny zabrání další tvorbě nativního oxidu na jeho povrchu. Kromě oxidů se na povrchu germania vyskytují další nečistoty a vady, které ilustruje obrázek 3.1.

### 3. METODY ODSTRAŇOVÁNÍ NATIVNÍCH OXIDŮ MOKROU CESTOU



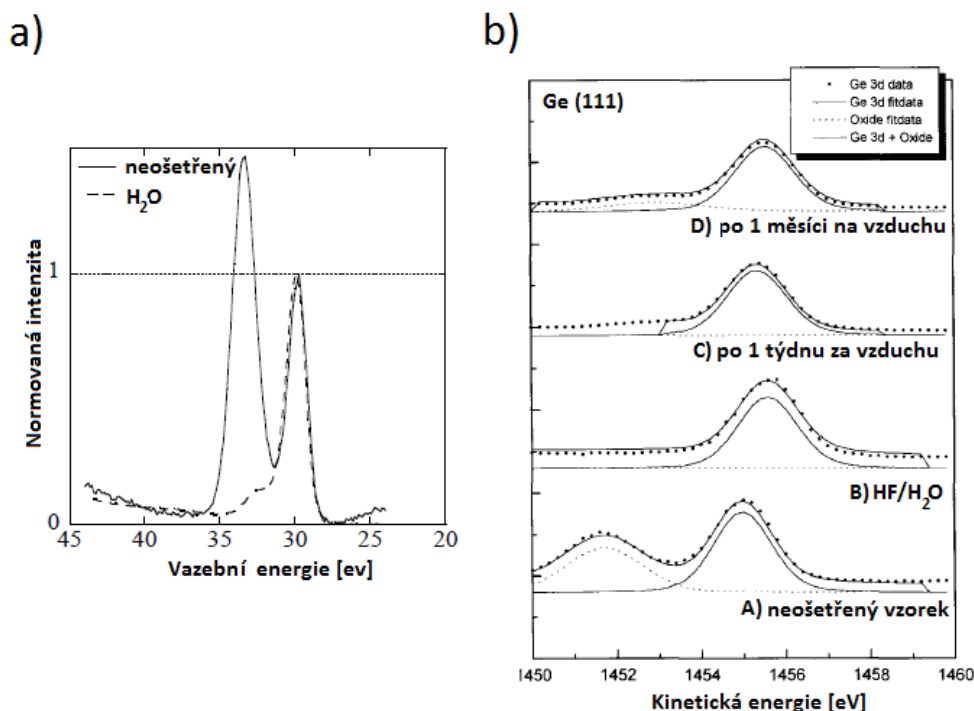
Obrázek 3.1: Ilustrační schéma neošetřeného povrchu germania. Ničím neošetřený povrch germania obsahuje řadu nečistot a drsností, které je vhodné pro další použití germaniového povrchu odstranit. Všechny tyto vady povrchu mohou mít totiž rozhodující vliv na chování rozhraní germania s pasivační vrstvou. Obrázek převzat a upraven z [10].

Oxidy germania lze z povrchu odstraňovat pomocí  $\text{H}_2\text{O}$ . Tuto metodu komentují a své výsledky publikují autoři v práci [11]. Oxidy se rozpouští ve vodě za vzniku  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ . Na povrchu po leptání zůstává nerovnoměrná vrstva oxidů. Tato nerovnoměrná vrstva může na povrchu zůstávat, protože jí slouží jako maska vrstva uhlíku, který  $\text{H}_2\text{O}$  nedokáže odstranit. Po leptání v  $\text{H}_2\text{O}$  také nevzniká žádná dielektrická pasivační vrstva na povrchu. Autoři tedy usuzují, že leptání v  $\text{H}_2\text{O}$  nedosahuje takových kvalit jako po leptání v roztocích  $\text{HCl}$  a  $\text{HF}$ .

Leptání oxidů použitím  $\text{H}_2\text{O}$  bylo použito také v práci [10]. Autoři uvádějí, že oxid  $\text{GeO}_2$  je rozpustný ve vodě na rozdíl od některých suboxidů germania, které ve vodě rozpustné nejsou a nepovedlo se je tedy pomocí  $\text{H}_2\text{O}$  odstranit. Tuto skutečnost dokazuje v této práci XPS spektrum 3d píku germania (Obrázek 3.2a)).

Jedna z často používaných metod je leptání pomocí  $\text{HF}$ . Některé metody leptání pomocí  $\text{HF}$  jsou založeny na kombinaci více leptacích cyklů. V práci [12] bylo použito cyklické leptání nativních oxidů germania  $\text{Ge}(111)$  a  $\text{Ge}(100)$  pomocí  $\text{H}_2\text{O}$  a 50%  $\text{HF}$ , které považují za nejúčinnější. Vzorky byly nejdříve oplachovány pod tekoucí  $\text{H}_2\text{O}$  po dobu 20 s, poté byly ponořeny v 50%  $\text{HF}$  po dobu 10 s. Tento cyklus byl opakován 5x. Vzorky byly poté vysušeny pomocí  $\text{N}_2$  a ihned vloženy do XPS aparatury. XPS spektrum (Obrázek 3.2b)) 3d píku germania ukazuje úplné odstranění  $\text{GeO}_2$  a také ostatních suboxidů germania. Taktéž se povedlo odstranit 1s pík kyslíku. Ze spektra ovšem nezmizel 1s pík uhlíku. Stejně výsledky jako 3d pík ukazuje také XPS spektrum 2p píku germania. Vzorky byly poté nechány na vzduchu v laboratorních podmínkách. Po týdnu byla opět proměřena XPS spektra 3d a 2p píků germania. V těchto spektrech již byly oxidy germania pozorovány, ovšem v podstatně menší míře než na původních neleptaných vzorcích. Byla sledována také tloušťka nově narůstající vrstvy oxidů v závislosti na čase. Výsledky ukazují, že po 30-ti dnech, kdy byly vzorky vystaveny atmosféře, narostla vrstva na hodnotu pod 1 nm. To je méně než tloušťka původní vrstvy nativního oxidu na nevyleptaném vzorku. Tato neochota germania tvořit na svém povrchu nativní oxidy je v tomto případě pravděpodobně zapříčiněna částečnou vodíkovou pasivací povrchu vzorku. Podobné chování vykazuje po leptání  $\text{HF}$  také křemík.

V práci [13] byla použita také  $\text{HF}$  jako leptací prostředek. Germaniové wafery byly nejdříve odmašťovány methanolem a acetonem za pomoci ultrazvuku a poté sušeny  $\text{N}_2$ . Vzorky byly poté ponořeny postupně do  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) a poté do  $\text{HF}$  (10%). Po každém cyklu byly vzorky sušeny pomocí  $\text{N}_2$ . Cílem bylo odstranění  $\text{Ge}_2\text{O}$  a všech suboxidů a následné vytvoření pasivační vrstvy  $\text{GeO}_2$  pomocí  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vytvořená vrstva oxidu se nepovedla vyleptat pouze pomocí  $\text{H}_2\text{O}$ , což ukazuje přítomnost jiných oxidů kromě  $\text{GeO}_2$ . Následnou analýzou autoři určili, že kromě  $\text{GeO}_2$  rostl na povrchu vzorku také oxid  $\text{GeO}$ . Po opětovném vyleptání pomocí  $\text{HF}$  byl povrch částečně pasivován vodíkem.



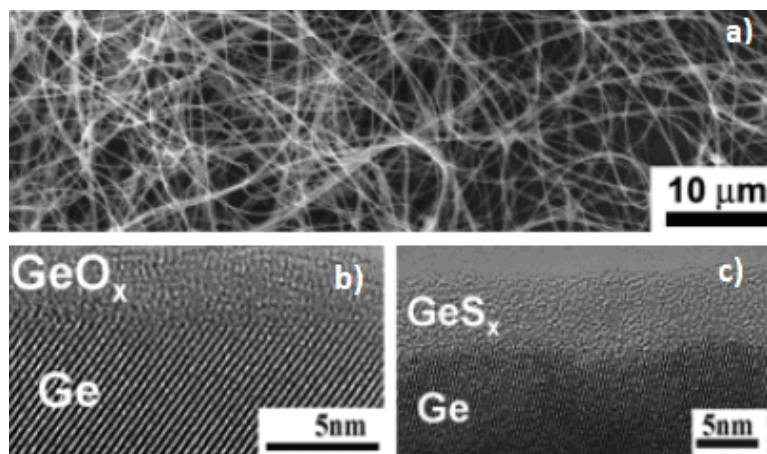
Obrázek 3.2: a) Výsledek XPS spektra 3d píku germania z práce [10]. Na obrázku lze vidět 3d pík germania vzorku ošetřeného a neošetřeného v  $\text{H}_2\text{O}$ . Na spektru neošetřeného vzorku jsou patrné dva píky, přičemž levý pík přísluší oxidu  $\text{GeO}_2$ . Po ošetření v  $\text{H}_2\text{O}$  je pík oxidu  $\text{GeO}_2$  odstraněn, ale lze pozorovat remanentní suboxidy. Obrázek převzat a upraven z [10]. b) Časový vývoj 3d píku germania po leptání HF. Obrázek ukazuje vývoj oxidace povrchu germania po leptání v  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ . Těchto výsledků bylo dosaženo v práci [12]. A) Ukazuje 3d pík neošetřeného povrchu germania. B) Ge 3d pík ihned po leptání v  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ . C) Ge 3d pík po týdenním vystavení vzorku atmosféře. D) Ge 3d pík po měsíčním vystavení vzorku atmosféře. Obrázek převzat a upraven z [12].

Autoři se ale domnívají, že je téměř nemožné v měřicí aparatuře analyzovat 100% vodíkovou monovrstvu, protože při transportu vzorku do měřicí aparatury za atmosférických podmínek, dojde téměř okamžitě ke kontaminaci uhlíkem, který s vodíkovými atomy reaguje a může některé z nich nahradit. Takto vytvořený pasivovaný povrch ani po hodině v atmosférických laboratorních podmínkách nezaznamenal známky oxidace. To podle autorů vysvětluje fakt, že místa, na která nebyly vázány vodíkové atomy, téměř okamžitě pasivoval uhlík.

Další chemikálií, pomocí které lze pasivovat germanium, je roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . V publikaci [11] předchází pasivaci (v tomto případě Ge nanovláken) pomocí  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  leptání použitím HF. Autoři nejdříve leptali vlákna ve 2% HF po dobu 5 minut. Poté byla nanovlákna ponořena do 4%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  o teplotě  $60^\circ\text{C}$  po dobu 20 minut. Nakonec byla opláchnuta v metanolu. Vlákna byla před i po chemické proceduře proměřena na transmisním elektronovém mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM). Z obrázku 3.3 je vidět, že se oxidy po chemické proceduře povedlo nahradit vrstvou  $\text{GeS}_x$ , což potvrdila i další analýza pomocí XPS.

Jsou vyzkoušeny také metody odstraňování nativních oxidů pomocí HCl. V publikaci [14] autoři tuto kyselinu volili kvůli menší drsnosti povrchu vzorku, kterou vzorky v porovnání s leptáním pomocí HF vykazují. Sledovali také koncentraci defektů na povrchu a snažili se ji minimalizovat. Jako nejlepší byl určen postup, kdy byl vzorek po

### 3. METODY ODSTRAŇOVÁNÍ NATIVNÍCH OXIDŮ MOKROU CESTOU



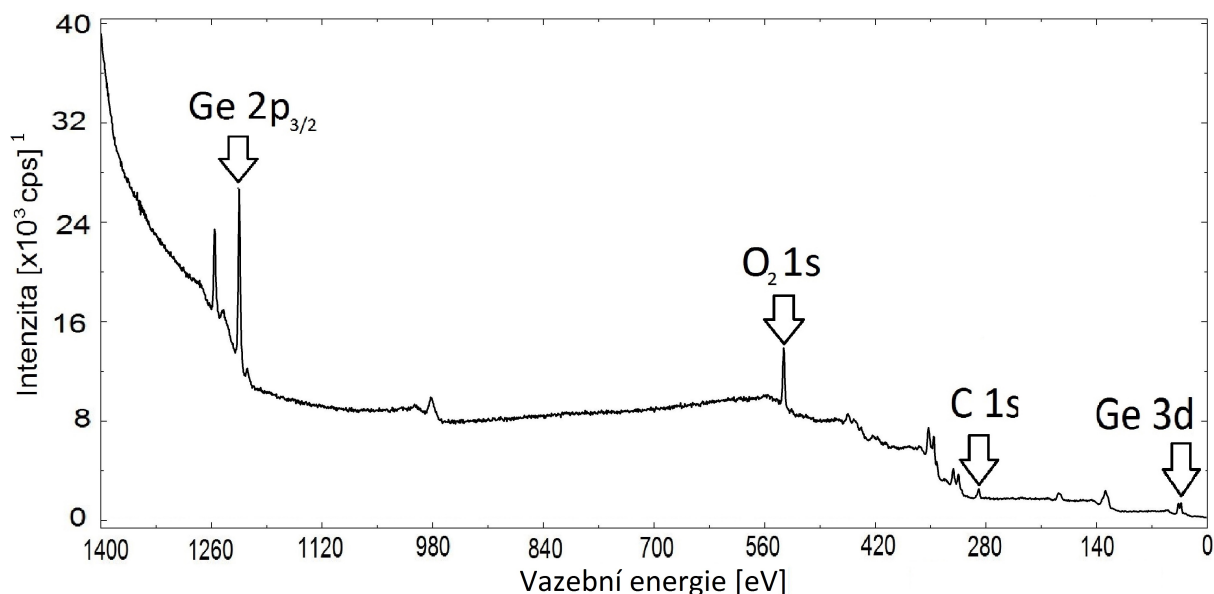
Obrázek 3.3: Obrázky z transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM). Obrázek převzat z [11]. Obrázek ukazuje germaniové nanovlákná, které byly studovány v práci [11]. a) Germaniové nanovlákná. b) Germaniové nanovláknko, které pokrývá vrstva nativních oxidů. c) Germaniové nanovláknko po ošetření v  $\text{HF}/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Vláknko nyní pokrývá vrstva  $\text{GeS}_x$ .

dobu 60 s ponořen v 36%  $\text{HCl}$  a poté v 7%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tento proces byl opakován 4 krát. Nakonec byl vzorek žíhán při teplotě  $760^\circ\text{C}$  pro odstranění vzniklé pasivační vrstvy. Lze tedy očekávat, že po žíhání vzorek nebude pasivován a případný transport vzorku mimo vakuovou aparaturu by znamenal okamžitou oxidaci povrchu.

V následujícím textu budou popsány metody pro odstranění oxidů germania, které byly použity v rámci této práce. Prvním cílem bylo dosažení oxidu prostého povrchu germania, přičemž byla hledána taková chemikálie, která by během leptání dokázala povrch germania pasivovat natolik, aby po následném transportu vzorku z chemické digestoře do ALD aparatury byl povrch vzorku minimálně zoxidován. Pro tento účel bylo vybráno a použito několik metod odstraňování nativních oxidů mokrou cestou. Všechna měření byla uskutečněna na různě upraveném substrátu  $\text{Ge}(111)$  pomocí metody XPS, přičemž bylo použito záření  $\text{Al K}\alpha$ , které má energii fotonů 1486,6 eV. V prvním kroku práce byl proměřen nijak neošetřený germaniový povrch (Obrázek 3.4).

Spektra získaná díky XPS byla poté fitována. Fitování bylo prováděno v programu Unifit. Díky fitování lze zjistit koncentraci jednotlivých oxidů na povrchu vzorku. Tato koncentrace je určena z plochy, kterou zaujímá pík příslušného oxidu. Spektra je nutné fitovat v kontextu ostatních naměřených dat. I přesto ovšem může být takovéto určení koncentrace zatíženo určitou chybou, a proto by bylo určitým přínosem doplnění analýzy XPS o další analytickou metodu. Jak pík germania, tak každý z píků oxidů jsou ve skutečnosti tvořeny dvěma vzájemně svázanými píky. V nafitovaných spektrech v této práci jsou ale tyto tzv. dublety zobrazeny vždy jako jeden pík, který již je složen z jednotlivých dílčích píků. Dublety vznikají kvůli různé energii elektronů, které mají jiné kvantové číslo  $j$  (elektrony jsou ve stejné podslupce lišící se spinem) v případě, že  $l > 0$  [15]. Pro fitování germaniových oxidů je nezbytné znát posuvy píků každého z oxidů vůči píku germania. Tyto posuvy pro 3d pík germania byly převzaty z publikace [6]. Jejich hodnoty i hodnoty další parametrů, které byly stejné pro všechna fitovaná spektra ukazuje tabulka 3.1.





Obrázek 3.4: XPS spektrum neošetřeného vzorku germania. Šipkami jsou vyznačeny píky, které byly proměřovány u každého vzorku podrobněji. Nejvíce pozornosti je ovšem v této práci věnováno 3d píku germania, na kterém lze dobře sledovat vývoj oxidace povrchu vzorku.

Parametr	Pík	Ge	Ge <sub>2</sub> O	GeO	Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>
Výška píku [cps]	Pík 1	Volný	Volný	Volný	Volný	Volný
	Pík 2	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
Gaussovská pološířka [eV]	Pík 1	Volný	Volný	Volný	Volný	Volný
	Pík 2	1	1	1	1	1
Posuv [eV]	Pík 1	Volný	0,8	1,8	2,6	3,3 - 3,5
	Pík 2	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
Lorentzovská šířka [eV]	Pík 1	0,25	1	1	1	1
	Pík 2	1	1	1	1	1

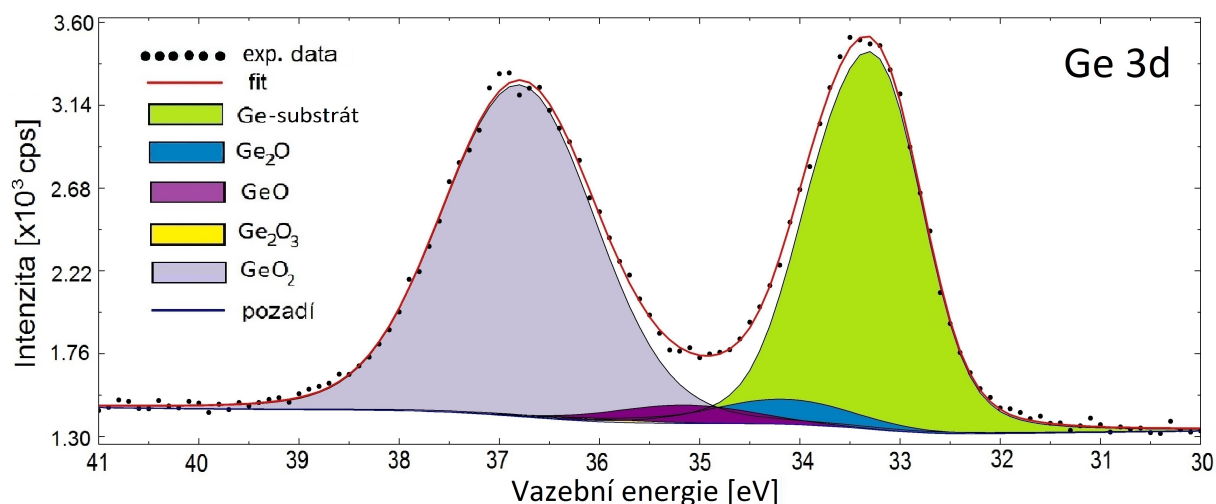
Tabulka 3.1: V tabulce jsou uvedeny hodnoty parametrů, které byly při fitování použity. Termín „Volný“ znamená, že hodnota tohoto parametru byla pro všechna spektra hledána individuálně. Hodnoty v řádcích „Pík 2“ jsou vždy relativní, vůči hodnotám nad nimi. Takto lze např. z tabulky vyčíst, že výška druhých píků v každém dubletu byla 0,66 krát menší, než výška prvního píku. Výjimkou je řádek „Pík 2“ u posuvů. Zde se tyto hodnoty k hodnotám nad nimi musí přičíst.

Pomocí fitování Ge 3d píku bylo tedy určeno zastoupení jednotlivých nativních oxidů, přičemž byl nejdříve nafiťován pík germania a poté ze známých posuvů píků byly nafiťovány jednotlivé oxidy. Stejný postup by bylo komplikované uplatnit na Ge 2p<sub>3/2</sub> pík, protože tento pík zde má výrazně menší intenzitu než píky oxidů. Z toho důvodu je v této práci použit pro analýzu koncentrace oxidů na jednotlivých vzorcích Ge 3d pík. Nafiťované spektrum 3d píku germania nijak neošetřeného vzorku lze vidět na obrázku 3.5.

I přesto, že přesun vzorků do ALD aparatury netrval více než 15 minut, byly po každé metodě odstraňování nativních oxidů měřena XPS spektra, a to do 15 minut od leptání,

<sup>1</sup>[cps] counts per second, udává počet detekovaných elektronů za jednu sekundu

### 3. METODY ODSTRAŇOVÁNÍ NATIVNÍCH OXIDŮ MOKROU CESTOU

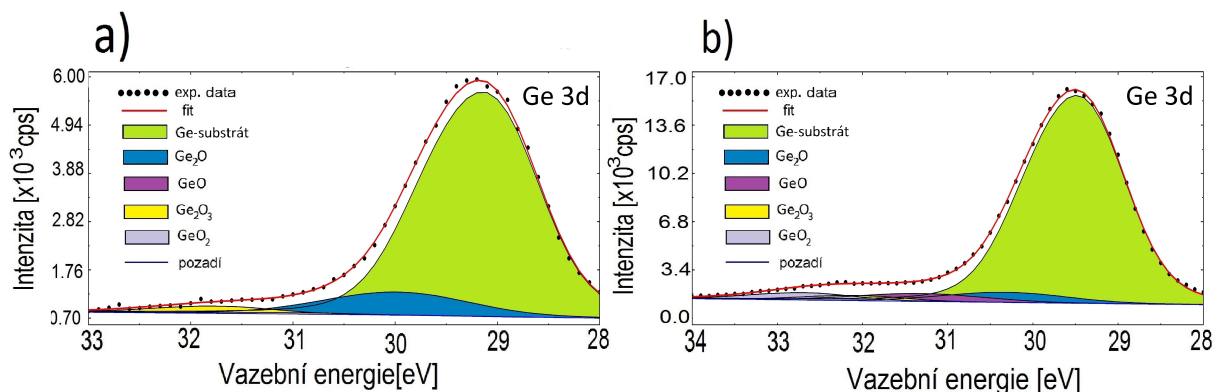


Obrázek 3.5: XPS spektrum 3d píku neošetřeného germaniového povrchu. Lze vidět, že velkou část nativních oxidů tvoří  $\text{GeO}_2$ . Naopak oxid  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  se nachází na neošetřeném povrchu pouze stopově.

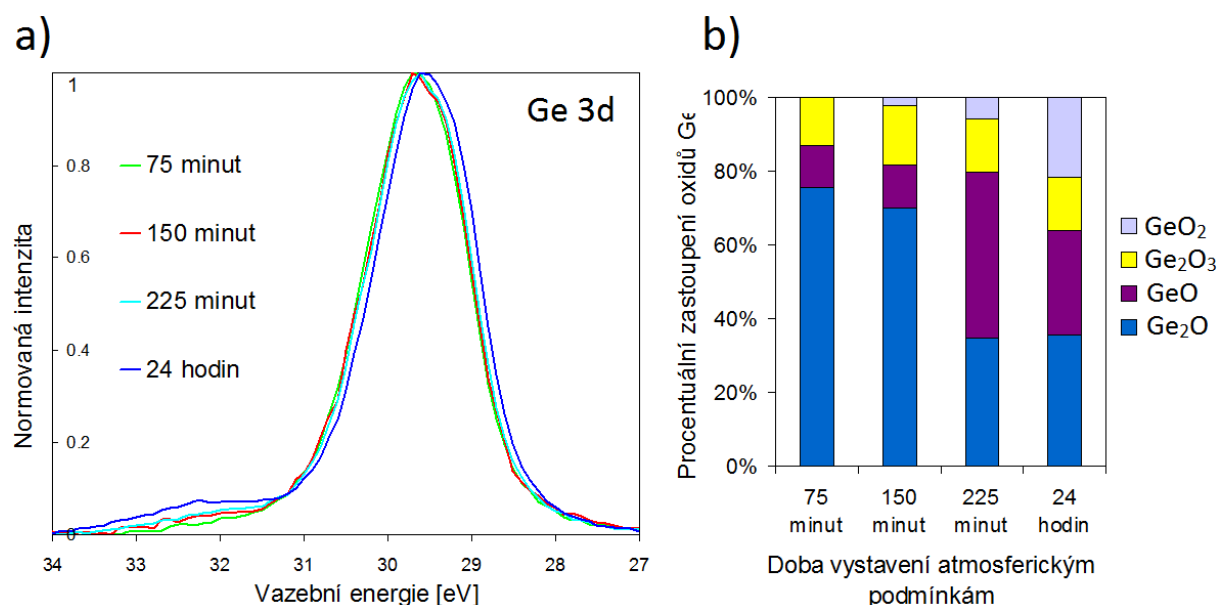
po 75 minutách, po 150 minutách, po 225 minutách a po 24 hodinách od leptání. Delší časové intervaly byly voleny pro zjištění kvality eventuální pasivace vzorku.

#### Leptání pomocí $\text{H}_2\text{O}$

Vzorek byl ponořen v  $\text{H}_2\text{O}$  po dobu 20 minut. Poté byl osušen pomocí dusíku. Na obrázku 3.6a) se nachází nabitované spektrum 3d píku germania, které bylo změřeno několik minut po leptání vzorku v  $\text{H}_2\text{O}$ . Tento vzorek byl tedy vystaven atmosferickým podmínkám jen po dobu nutnou na přesun vzorku z chemické digestoře do vakuové aparatury (méně než 15 min). Z obrázku je zřejmé úplné odstranění oxidu  $\text{GeO}_2$ . Tento výsledek koresponduje s prací [10]. Fitování prokázalo přítomnost oxidů  $\text{Ge}_2\text{O}$  a  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ . V publikaci [11] autoři uvádějí, že neschopnost  $\text{H}_2\text{O}$  odstranit nativní oxidy germania může být způsobena přítomností uhlíku, který slouží jako překážka růstu Ge oxidům. Tato domněnka je v rozporu s úplným odstraněním  $\text{GeO}_2$ , pokud předpokládáme, že uhlík chrání všechny oxidy před působením  $\text{H}_2\text{O}$  stejně efektivně. Jako pravděpodobnější se tedy jeví možnost, že  $\text{H}_2\text{O}$  buď nedokáže oxidy  $\text{Ge}_2\text{O}$  a  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  odstranit nebo dokáže odstranit všechny nativní oxidy, ale doba potřebná pro transport vzorku do vakuové aparatury je dostačující pro vytvoření oxidů  $\text{Ge}_2\text{O}$  a  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ . Obrázek 3.6b) ukazuje XPS spektrum 3d píku germania vzorku leptaného v  $\text{H}_2\text{O}$  stejným postupem jako předcházející. Toto spektrum bylo změřeno po 24 hodinách, při kterých byl vzorek vystaven atmosferickým podmínkám. V porovnání se spektrem z obrázku 3.6a) lze pozorovat sníženou koncentraci oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}$  a naopak mírný nárůst koncentrace oxidů  $\text{GeO}$  a  $\text{GeO}_2$ . Na obrázku 3.7a) jsou spektra změřená po různých dobách od leptání, na kterých lze vidět postupné zvětšování píku tvořeného oxidy. Na obrázku 3.7b) se pak nachází graf, který ukazuje procentuální zastoupení koncentrace jednotlivých oxidů po různých dobách od leptání. Koncentrace byly zjištěny pomocí fitování spekter z obrázku 3.7a).



Obrázek 3.6: a) XPS spektrum 3d píku germaniového povrchu leptaného v  $\text{H}_2\text{O}$  měřené do 15 minut od vytažení vzorku z  $\text{H}_2\text{O}$ . Fitování ukázalo odstranění oxidu  $\text{GeO}$  a  $\text{GeO}_2$  b) Spektrum změřené po 24 hodinách, během kterých byl vzorek vystaven atmosferickým podmínkám. V porovnání se spektrem změřeným po leptání lze pozorovat sníženou koncentraci oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}$  a naopak nárůst koncentrace oxidů  $\text{GeO}$  a  $\text{GeO}_2$ .



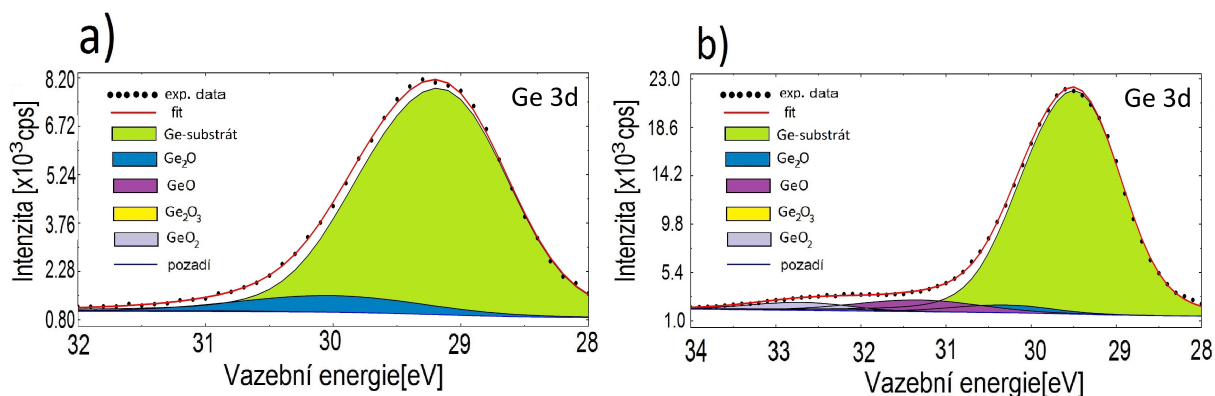
Obrázek 3.7: a) XPS spektra 3d píku germaniového povrchu leptaného v  $\text{H}_2\text{O}$  měřené po 75 minutách, 150 minutách, 225 minutách a 24 hodinách od vytažení vzorku z  $\text{H}_2\text{O}$ . S přibývajícím dobou od vytažení vzorku z  $\text{H}_2\text{O}$  je vidět růst píku tvořeného oxidy. b) Procentuální zastoupení koncentrace jednotlivých oxidů v různém čase od leptání.

## Leptání pomocí $\text{HF}$ a $\text{NH}_4\text{F}$

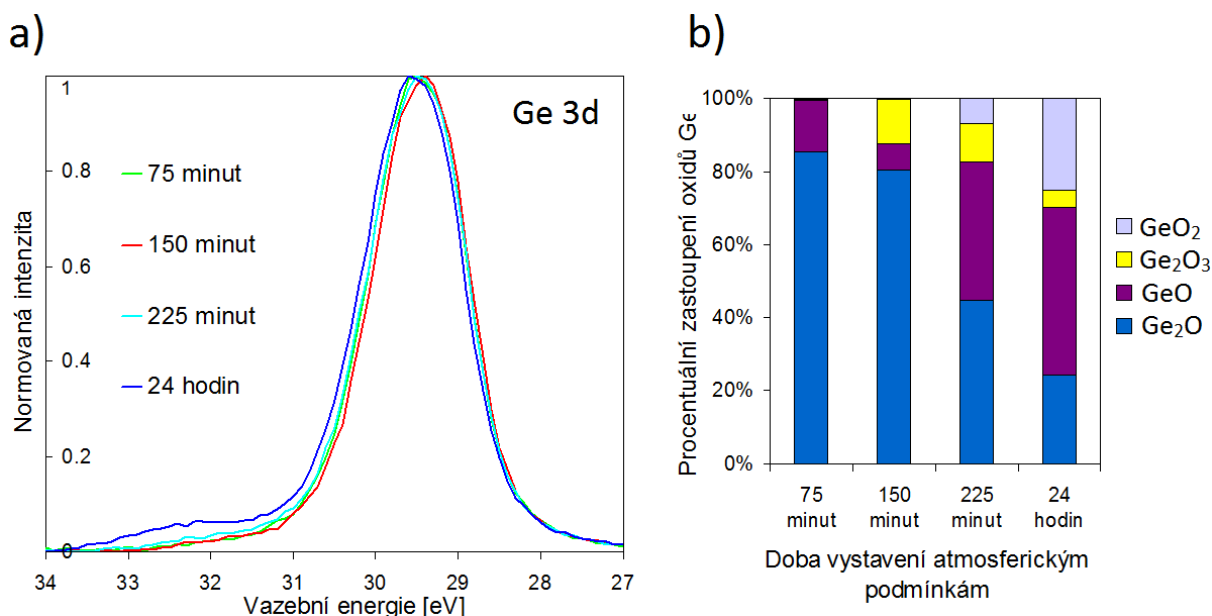
Vzorky byly ponořeny v roztoku  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  1:5 po dobu 30 s. Poté byly opláchnuty v  $\text{H}_2\text{O}$  a sušeny dusíkem. Na obrázku 3.8a) se nachází fitované spektrum, které bylo změřeno do 15 minut od vytažení vzorku z roztoku. Fitování ukázalo odstranění všech oxidů kromě  $\text{Ge}_2\text{O}$ . V porovnání se spektrem na obrázku 3.6a) bylo tedy odstraňování oxidů efektivnější. Fitované spektrum, které bylo naměřeno po 24 hodinách (Obrázek 3.8b) prokázalo nárůst oxidů  $\text{GeO}$  a  $\text{GeO}_2$  a úbytek oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}$ . Tento vývoj je podobný jako u vzorku ošetřeného pomocí  $\text{H}_2\text{O}$ .

O podobném postupu oxidace vzorků ošetřených pomocí  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  1:5 vypovídají také obrázky 3.7b) a 3.9b). Vzhledem k tomu, že vzorek podstoupil podob-

### 3. METODY ODSTRAŇOVÁNÍ NATIVNÍCH OXIDŮ MOKROU CESTOU



Obrázek 3.8: a) XPS spektrum 3d píku germaniového povrchu ošetřeného v  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  1:5 měřené do 15 minut od vytažení vzorku z roztoku. Fitování ukázalo odstranění oxidu  $\text{GeO}$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  a  $\text{GeO}_2$  b) Spektrum změřené po 24 hodinách, během kterých byl vzorek vystaven atmosférickým podmínkám. V porovnání se spektrem změřeným po leptání lze pozorovat sníženou koncentraci oxidů  $\text{Ge}_2\text{O}$  a nárůst koncentrace oxidů  $\text{GeO}$  a  $\text{GeO}_2$ .

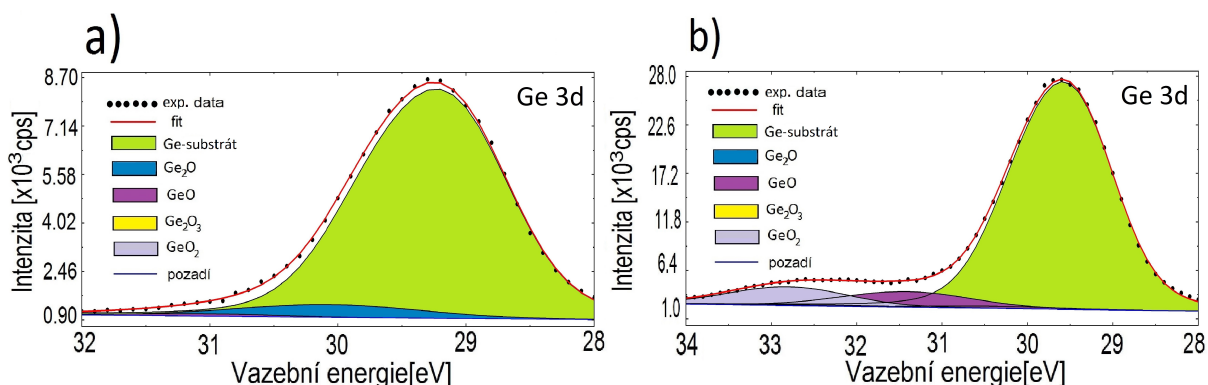


Obrázek 3.9: a) XPS spektra 3d píku germaniového povrchu ošetřeného v  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  1:5 měřené po 75 minutách, 150 minutách, 225 minutách a 24 hodinách od vytažení vzorku z  $\text{H}_2\text{O}$ . Zejména po 24 hodinách je patrný nárůst koncentrace oxidů. b) Procentuální zastoupení koncentrace jednotlivých oxidů po různých dobách od leptání. V postupujícím čase je zřejmý úbytek oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}$ .

nou proceduru jako v [12], byla očekávána terminace povrchu vodíkovými atomy a tudíž i lepší pasivace povrchu oproti ošetření vzorků v  $\text{H}_2\text{O}$ , která netvoří žádnou pasivační vrstvu. Při porovnání obrázků 3.6 a 3.8 a obrázků 3.7 a 3.9 ale není pozorována žádná redukce tvorby oxidů v čase.

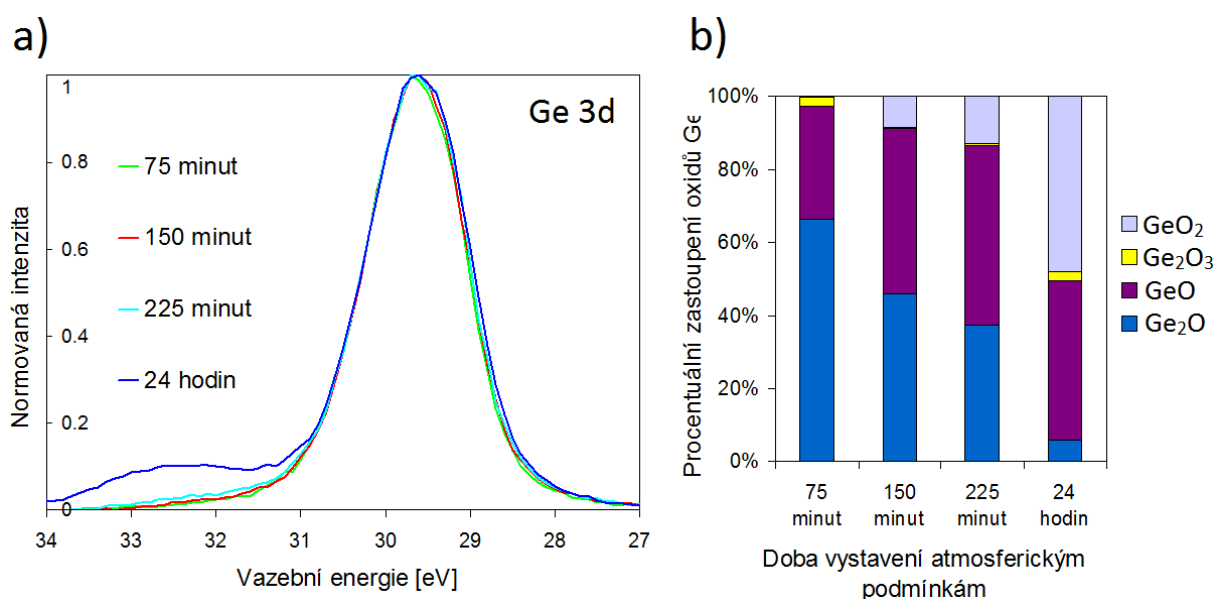
## Leptání pomocí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Vzorky byly ponořeny v roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$  1:25 po dobu 20 minut při teplotě  $60^\circ\text{C}$ . Byl tedy modifikován postup z publikace [11]. Vzorky poté byly stejně jako v minulém případě opláchnuty v  $\text{H}_2\text{O}$  a sušeny dusíkem. Na obrázku 3.10a) se nachází fitované spektrum, které bylo změřeno do 15 minut od vytažení vzorku z roztoku. Fitování ukázalo odstranění všech oxidů kromě  $\text{Ge}_2\text{O}$  a  $\text{GeO}$ , přičemž oxid  $\text{GeO}$  se zde nacházel pouze v malém množství na hranici detekovatelnosti. Výsledek je tedy obdobný jako u vzorku ošetřeného pomocí  $\text{HF}$  (Obrázek 3.8a)). Fitované spektrum, které bylo naměřeno po 24 hodinách (Obrázek 3.10b)) prokázalo nárůst oxidů  $\text{GeO}$  a  $\text{GeO}_2$  a úbytek oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ , podobný vývoj byl pozorován u obou předcházejících metod leptání. Nárůst oxidu  $\text{GeO}_2$  byl v tomto případě ale podstatně vyšší. Vezmeme-li v úvahu, že byla očekávána pasivace vzorku vrstvou  $\text{GeS}_x$  podobně jako v publikaci [11], a XPS analýza ukázala větší množství oxidu  $\text{GeO}_2$  než v případě ošetření pomocí  $\text{H}_2\text{O}$ , je tento výsledek překvapující. Jelikož v tomto případě spektrum změřené po 24 hodinách neodpovídá předchozím výsledkům, bylo by vhodné jej v budoucnu změřit ještě jednou a tím ověřit relevantnost získaných dat. Obrázky 3.11a) a 3.11b) pak zobrazují růst píku oxidů a procentuální zastoupení jednotlivých suboxidů v postupujícím čase. Tento vývoj je obdobný jako u předcházejících dvou leptacích metod s tím rozdílem, že oxid  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  se tentokrát na vzorku vyskytuje v nižších koncentracích.



Obrázek 3.10: a) XPS spektrum 3d píku germaniového povrchu ošetřeného v  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$  1:25 měřené do 15 minut od vytažení vzorku z roztoku. Fitování ukázalo odstranění oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  a  $\text{GeO}_2$  b) Spektrum změřené po 24 hodinách, při kterých byl vzorek vystaven atmosférickým podmínkám. V porovnání se spektrem změřeným po leptání se zde oxid  $\text{Ge}_2\text{O}$  nachází pouze na hranici detekovatelnosti. Naopak lze pozorovat výrazný nárůst koncentrace oxidů  $\text{GeO}$  a  $\text{GeO}_2$ . Tento nárůst je tak velký, že by bylo vhodné proměřit takto upravený vzorek v budoucnu ještě jednou, a tím ověřit relevantnost získaných dat.

### 3. METODY ODSTRAŇOVÁNÍ NATIVNÍCH OXIDŮ MOKROU CESTOU



Obrázek 3.11: a) XPS spektra 3d píku germaniového povrchu ošetřeného v  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$  1:25 měřené po 75 minutách, 150 minutách, 225 minutách a 24 hodinách od vytažení vzorku z roztoku. Nárůst koncentrace oxidů po 24 hodinách by bylo vhodné v budoucnu ověřit opětovným měřením. b) Procentuální zastoupení koncentrace jednotlivých oxidů po různých dobách od leptání. V postupujícím čase je zřejmý úbytek oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}$ .

## 4. Systém pro depozici atomárních vrstev

### 4.1. Princip a historie ALD

ALD (Atomic Layer Deposition) je metoda deponování tenkých vrstev. Tento způsob deponování patří mezi metody chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition). Metoda je založena na střídavém napouštění a vypouštění různých plynů, nazývaných prekurzory, do vakuové komory, kde reagují nejdříve se substrátem a v následujících cyklech s již vytvořenými vrstvami. Hlavní předností této metody je možnost kontrolovat tloušťku nanesené vrstvy v závislosti na počtu cyklů s teoretickou přesností jedné monovrstvy. S čím dále větší miniaturizací polovodičových součástek se ukazuje právě tato schopnost ALD jako velmi přínosná a v nadcházejících letech lze očekávat další vývoj této metody [16].

Název „ALD“ se začal používat kolem roku 2000. Do tohoto roku se pro ALD a další podobné metody používal název ALE (Atomic Layer Epitaxy) [17][18] popřípadě MLE (Molecular Layer Epitaxy). V literatuře se lze setkat také s označením „binary reaction sequence chemistry“ [19]. Přejchod od označení ALE k ALD lze považovat za důsledek toho, že většina vrstev deponovaných pomocí ALE se začala deponovat sekvenčně metodou „vrstva po vrstvě“. Historie ALE a ALD sahá do sedmdesátých let minulého století do Finska. Prvním, kdo demonstroval tuto metodu, byl Tuomo Suntola v roce 1974 [20]. První ALE systém byl určen pro depozici ZnS [20].

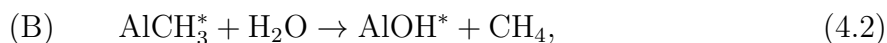
Při depozici pomocí ALD lze celý pracovní postup (popřípadě jeden pracovní cyklus) zjednodušit do těchto bodů:

1. Zavedení prvního prekurzoru do reakční komory.
2. Reakce prvního prekurzoru s povrchem vzorku. Adsorpce molekul reaktantu je saturována po dosažení pokrytí jedné monovrstvy.
3. Vyčerpání zbylého prvního prekurzoru a vedlejších produktů reakce.
4. Zavedení druhého prekurzoru do reakční komory.
5. Druhý prekurzor zreaguje s již vytvořenou vrstvou prvního prekurzoru.
6. Vyčerpání zbylého druhého prekurzoru a vedlejších produktů reakce.
7. Opakování kroků 1 až 6 do dosažení požadované tloušťky vrstvy.

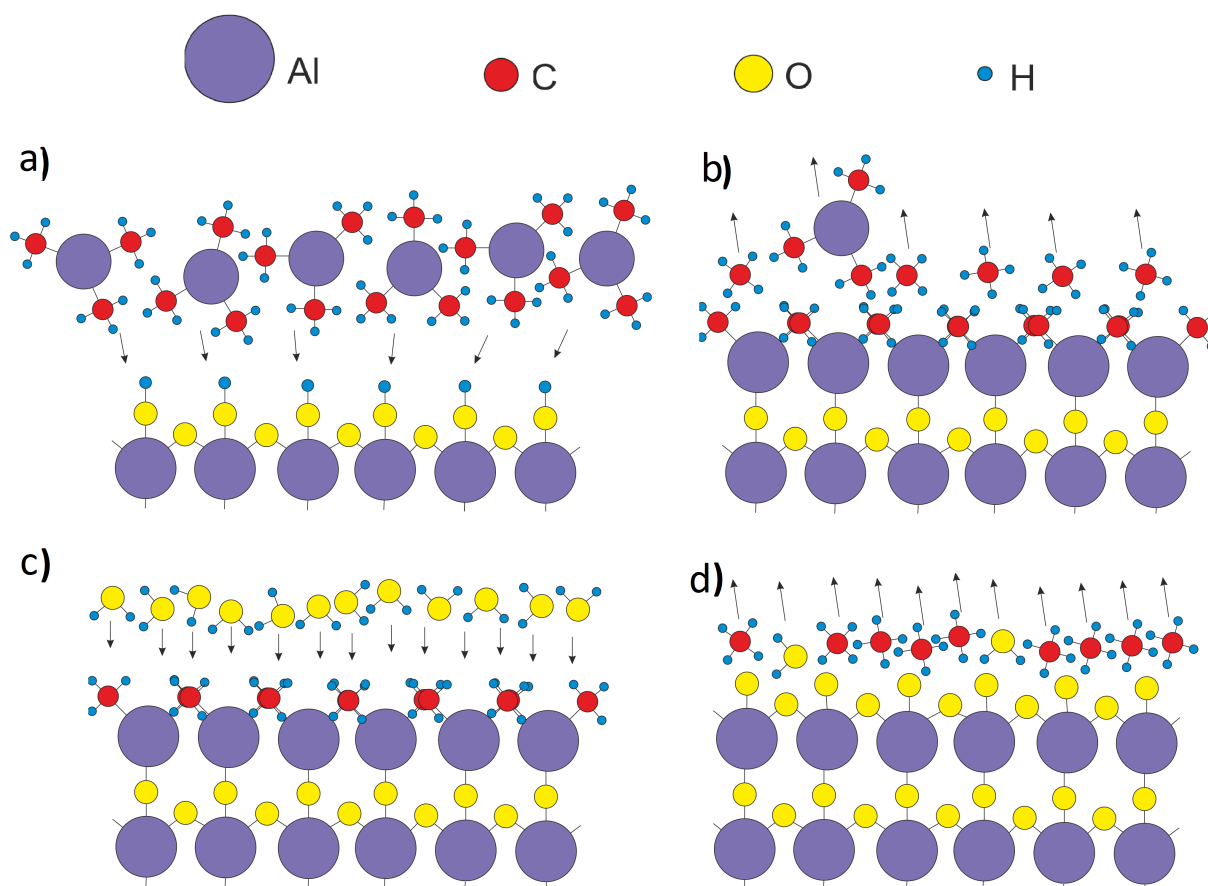
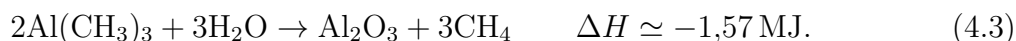


## 4.2. Model depozice $\text{Al}_2\text{O}_3$

Pro vysvětlení mechanismu ALD se často využívá modelu depozice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který je znázorněn na obrázku 4.1. Pro deponování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pomocí ALD se obvykle používá TMA (trimethylaluminium) a  $\text{H}_2\text{O}$ . První zmínka o použití TMA a vody pochází z osmdesátých let minulého století [21]. Pro depozici  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lze napsat tyto rovnice



kde označení hvězdičkou určuje chemickou skupinu zakončující povrch. Hlavním důvodem pro tyto účinné reakce je tvorba velmi silné Al-O vazby. Tloušťka jedné takto vytvořené vrstvy dosahuje 1,1 – 1,2 Å. Reakce pro vznik  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by se dala shrnout pouze do jedné chemické rovnice (4.1). U rovnice (4.3) je uvedena reakční entalpie reakce  $\Delta H$ , přičemž  $\Delta H < 0$  z čehož vyplývá, že reakce je exotermická.

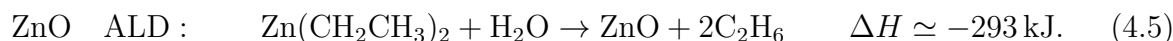


Obrázek 4.1: Znázornění jednoho cyklu ALD. a) Zavedení prvního prekursoru TMA do reakční komory. b) Reakce (4.1) TMA s povrchem vzorku. Adsorpce molekul reaktantu je saturována po dosažení pokrytí jedné monovrstvy. Následuje vyčerpání zbylého TMA a vedlejších produktů reakce  $\text{CH}_4$ . c) Zavedení druhého prekursoru  $\text{H}_2\text{O}$  do reakční komory. d)  $\text{H}_2\text{O}$  zreaguje (4.2) s částečně vytvořenou vrstvou prvním prekurzorem. Následuje vyčerpání zbylého  $\text{H}_2\text{O}$  a vedlejších produktů reakce  $\text{CH}_4$ .



### 4.3. Termální ALD

Při klasických CVD metodách, využívajících dvojice reaktantů A a B, jsou reaktanty A i B přítomny ve stejném čase a vytvářejí tenkou vrstvu postupně na substrátu. Při ALD je substrát vystaven reaktantům A a B individuálně a výsledná vrstva je tvořena postupně po jednotlivých krocích. Obecně lze říci, že při hledání předpisů pro výrobu vrstev pomocí ALD se lze do značné míry inspirovat u klasických CVD metod obsahujících dva reaktanty. Poté pouze stačí tyto dva reaktanty aplikovat při ALD sekvenčně výše popsáním postupem. Mezi takto vzniklé ALD předpisy patří např. reakce pro vznik  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ , které jsou používány klasicky při CVD. Ke každé reakci je uvedena příslušející entalpie



Při použití těchto reaktantů lze dosáhnout tloušťky jedné vrstvy asi  $0,4 \text{ \AA}$  při teplotách od  $150^\circ\text{C}$  do  $600^\circ\text{C}$  pro  $\text{TiO}_2$  ALD [22] a  $2,2 - 2,5 \text{ \AA}$  při teplotách od  $100^\circ\text{C}$  do  $160^\circ\text{C}$  pro  $\text{ZnO}$  ALD [23]. Metoda růstu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  v popsáných příkladech se nazývá jako termální ALD, protože reakce probíhají spontánně při různých teplotách.

Chemie prekurzorů hraje klíčovou roli. Prekurzory by měly být teplotně stabilní. Měly by také ochotně až bouřlivě reagovat nebo chemisorbovat na povrch substrátu popřípadě mezi sebou navzájem. Bouřlivost reakce je v rozporu s tradičními požadavky na ostatní CVD metody. Po všech reakcích během ALD je požadován velký úbytek Gibbsovy energie  $\Delta G$ . Pokles  $\Delta G$  zaručí, že reakce budou probíhat samovolně. Při výběru prekurzorů tedy nestačí znát vlastnosti jednotlivých prekurzorů samostatně, ale je nutné znát vlastnosti různých kombinací prekurzorů. Počet prekurzorů a reakcí používaných v ALD je v dnešní době již poměrně vysoký.

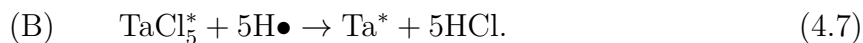
Vývoj ALD metody ukázal, že nejvíce vzniklých termálních ALD systémů jsou systémy dvousložkové (střídání dvou prekurzorů), založených na CVD metodách, které taktéž používají dvojici reaktantů [24]. Termální ALD se nejčastěji využívá pro depozici oxidů kovů jako  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  a  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Pomocí termální formy ALD se také často deponují nitridy kovů např.  $\text{TiN}$  a  $\text{TaN}$ , popřípadě sulfidy např.  $\text{ZnS}$  a  $\text{CdS}$  a dále také fosfidy jako  $\text{GaP}$  a  $\text{InP}$ .

### 4.4. ALD s využitím plazmy

Klasický termální model ALD je pro vytvoření vrstev složených pouze z jednoho prvku nevhodný, a proto se pro tyto účely se začal používat model využívající plazmu jako zdroje radikálů. Tyto radikály jsou díky vyšší reaktivnosti použity k vytvoření vazeb, které by během klasického termálního ALD modelu byly nerealizovatelné. Poprvé bylo plazmové ALD použito pro výrobu vrstvy  $\text{Ti}$  [25]. Jako model pro vysvětlení depozice je výhodné použít reakce využívané při výrobě vrstvy  $\text{Ta}$  [26]. Při tomto procesu byla využita plazma jako zdroj vodíkových radikálů. První prekurzor byl  $\text{TaCl}_5$ , druhý prekurzor byly již zmíněné vodíkové radikály. Na povrchu probíhají tyto chemické procesy



#### 4. SYSTÉM PRO DEPOZICI ATOMÁRNÍCH VRSTEV



Vodíkové radikály slouží především k roztržení vazby Ta-Cl a následnému odstranění Cl. Tloušťka takto připravené monovrstvy je pouze 0,08 Å.

Ukázalo se, že s využitím plazmy a radikálů lze připravit kromě vrstev složených pouze z jednoho prvku i vrstvy různých sloučenin jako  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  a mnoho dalších. Výhoda deponování s podporou radikálů je možnost růstu při mnohem nižších teplotách v porovnání s termálním ALD. Například pomocí  $\text{O}_2$  plazmy lze deponovat vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  při nižší teplotě než pokojové [27]. Této výhody lze využít při deponování vrstev na substrát, který je citlivý na vysoké teploty. To mohou být např. polymery [28].

V této práci byly deponovány vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  termálním ALD a  $\text{SiO}_2$  s využitím plazmy. Analýza výsledků deponování s využitím ALD je detailněji popsána v následující kapitole.

## 5. Příprava vzorků s využitím ALD a jejich následná analýza

Pro přípravu tenkých vrstev pomocí ALD byla využita aparatura ALD Cambridge Nanotech Fiji 200. Pro větší přehlednost a zjednodušení textu budou v této kapitole vzorky, které byly ošetřeny stejně jako v podkapitole 3 - Leptání pomocí HF a  $\text{NH}_4\text{F}$ , označeny jako HF-vzorky a vzorky, které byly ošetřeny jako v podkapitole 3 - Leptání pomocí  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , budou označeny jako NHS-vzorky.

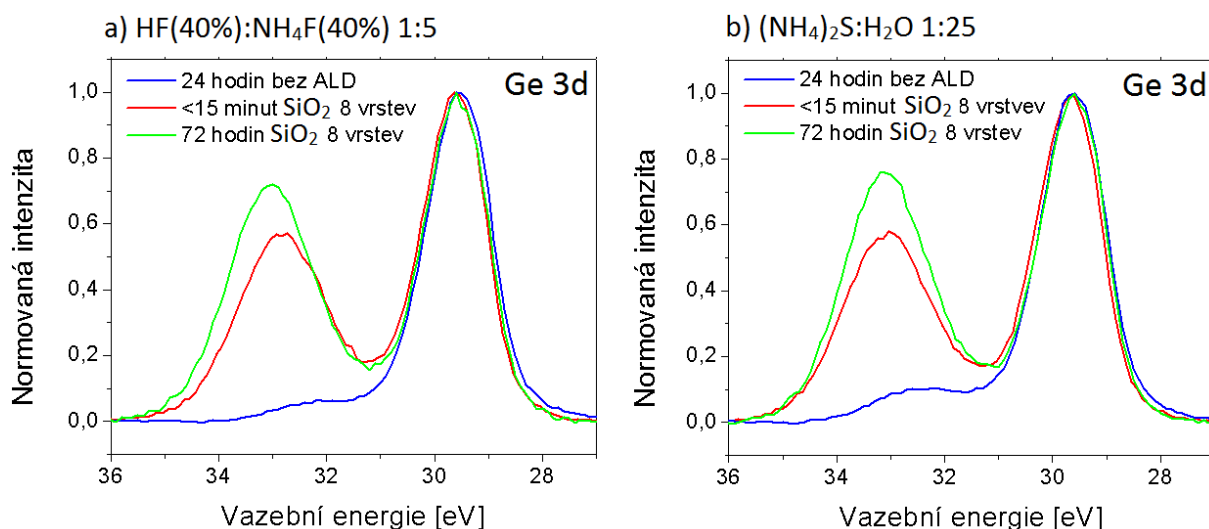
### 5.1. Pasivace vrstvou $\text{SiO}_2$

Byla vyzkoušena možnost pasivace pomocí 8 monovrstev  $\text{SiO}_2$ . Při deponování  $\text{SiO}_2$  bylo využito kyslíkových radikálů z plazmatu. Prekurzor pro Si byl  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiH}$  (tris(dimethylamino)silan). Depozice probíhala za teploty  $200^\circ\text{C}$ . Do 15 minut od deponování byla změřena XPS spektra vzorku. Další XPS spektra byla poté naměřena po 72 hodinách od deponování. Přítomnost oxidu  $\text{SiO}_2$  byla na vzorcích potvrzena pomocí XPS, tyto naměřené píky ale nejsou v této práci ukázány.

Na obrázku 5.1a) lze najít XPS spektra HF-vzorku, na který byla nadeponována vrstva  $\text{SiO}_2$ . Pro porovnání lze vidět na obrázku 5.1a) také spektrum HF-vzorku, na který nebyla deponována vrstva pomocí ALD. Toto spektrum bylo změřeno po 24 hodinách od leptání. Na spektru změřeném do 15 minut od depozice  $\text{SiO}_2$  je patrný velký pík, který je tvořen oxidy Ge. Vzorek se nepovedlo pasivovat. Naopak povrch vzorku zoxidoval už během depozice. Tuto skutečnost lze odůvodnit přítomností kyslíkových radikálů. Jejich vysoká reaktivita je zřejmě důvodem vytvoření oxidů germania na povrchu. Depozice  $\text{SiO}_2$  s využitím radikálů na HF-vzorky tedy není vhodná pasivační metoda.

XPS spektra NHS-vzorku, na který byla nadeponována vrstva  $\text{SiO}_2$ , lze spatřit na obrázku 5.1b). Pro porovnání lze vidět na obrázku 5.1b) také spektrum NHS-vzorku, na který nebyla deponována vrstva pomocí ALD. Toto spektrum bylo změřeno po 24 hodinách od leptání. Výsledek tohoto pokusu o pasivaci je podobný výsledku z předcházejícího odstavce. Kyslíkové radikály opět zapříčinily vznik Ge oxidů už během depozice. Na XPS spektru změřeném do 15 minut od depozice je tedy opět patrný velký pík tvořený oxidy. Ani tento pokus o pasivaci nelze považovat za úspěšný.

## 5. PŘÍPRAVA VZORKŮ S VYUŽITÍM ALD A JEJICH NÁSLEDNÁ ANALÝZA



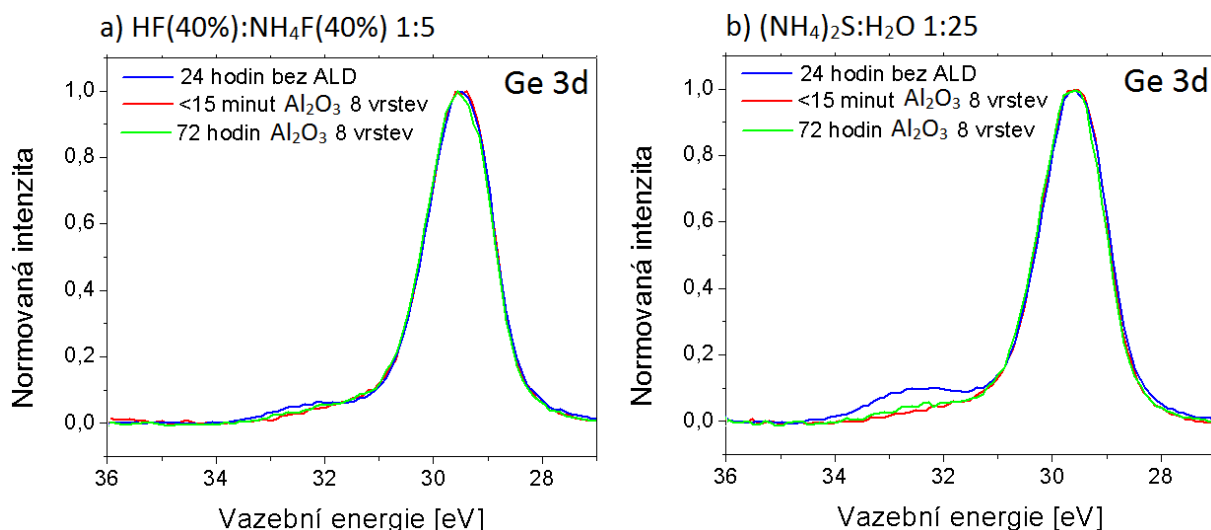
Obrázek 5.1: a) XPS spektra Ge 3d píku HF-vzorku, na který bylo nadeponováno 8 vrstev SiO<sub>2</sub>, změřená do 15 minut a po 72 hodinách od depozice. Pro srovnání je také vyneseno spektrum HF-vzorku, na který nebyla deponována vrstva pomocí ALD a byl proměřen po 24 hodinách od leptání. Kyslíkové radikály z plazmatu, které byly při depozici použity, pravděpodobně zapříčinily okamžitou oxidaci povrchu. b) XPS spektra Ge 3d píku NHS-vzorku změřená do 15 minut a po 72 hodinách od depozice SiO<sub>2</sub>. Pro srovnání je také vyneseno spektrum NHS-vzorku, na který nebyla deponována vrstva pomocí ALD a byl proměřen po 24 hodinách od leptání. Stejně jako v předcházejícím případě i zde pravděpodobně zapříčinily okamžitou oxidaci povrchu kyslíkové radikály z plazmatu.

### 5.2. Pasivace vrstvou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pomocí ALD byly na vzorky nanесeny 8 a 4 monovrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termální metodou. Depozice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je detailněji popsána v kapitole 4.2 a probíhala při teplotě 200 °C. Přítomnost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byla na všech vzorcích, na kterých probíhala jeho depozice, potvrzena XPS analýzou. Tyto píky ale nejsou v této práci ukázány.

Na obrázku 5.2a) jsou XPS spektra HF-vzorku, na který bylo nadeponováno 8 vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pro porovnání lze vidět na obrázku 5.2a) také spektrum HF-vzorku, na který nebyla deponována tenká vrstva. Toto spektrum bylo změřeno po 24 hodinách od leptání. Po depozici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se na vzorku mírně zvětšila koncentrace oxidů Ge, i přestože tato depozice nevyužívá podporu plazmy. Toto zvýšení koncentrace oxidů mohlo nastat již před samotnou depozicí, a to po vložení vzorku do vakuové komory systému ALD a následném vyhřátí komory na teplotu 200 °C, při které depozice probíhala. Při této teplotě mají částice kyslíku zbytkové atmosféry větší kinetickou energii, a tedy i lepší schopnost oxidovat vzorek. Mohlo navíc dojít k desorbci vrstvy pasivující vzorek po chemickém leptání. Před depozicí je tlak v komoře v řádech desetin pascalů, proto je zde koncentrace částic zbytkové atmosféry poměrně vysoká. Koncentrace oxidů se po 72 hodinách (vystavení vzorku atmosferickým podmínkám) od depozice 8 vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zvýšila pouze na hraně detekovatelnosti, proto lze tento vzorek označit za relativně dobře pasivovaný.

XPS spektra NHS-vzorku, na který bylo nadeponováno 8 vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lze spatřit na obrázku 5.2b). Pro porovnání lze vidět na obrázku 5.2b) také spektrum NHS-vzorku, na který nebyla deponována vrstva pomocí ALD. Toto spektrum bylo změřeno po 24 hodinách od leptání. Spektrum, které bylo změřeno po 72 hodinách od depozice ukazuje, že se na vzorku nacházela podobná koncentrace oxidů jako po depozici. Navíc i po 72 hodinách



Obrázek 5.2: a) XPS spektra Ge 3d píku HF-vzorku, na který bylo nadeponováno 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Spektra byla měřena do 15 minut od depozice a po 72 hodinách od depozice. Pro srovnání je také vyneseno spektrum HF-vzorku, na který nebyla deponována tenká vrstva, změřené po 24 hodinách od leptání. Koncentrace oxidů se na vzorku pasivovaném pomocí ALD zvýšila po 72 hodinách vystavení atmosferickým podmínkám na hraně detekovatelnosti. b) XPS spektra Ge 3d píku NHS-vzorku změřená do 15 minut a po 72 hodinách od depozice 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pro srovnání je také vyneseno spektrum NHS-vzorku změřené po 24 hodinách od leptání. Na tento vzorek však nebyla deponována žádná tenká vrstva. Ze spekter je patrné, že po 72 hodinách od depozice je pík oxidů podobně vysoký jako pík oxidů na spektru změřeném do 15 minut od depozice.

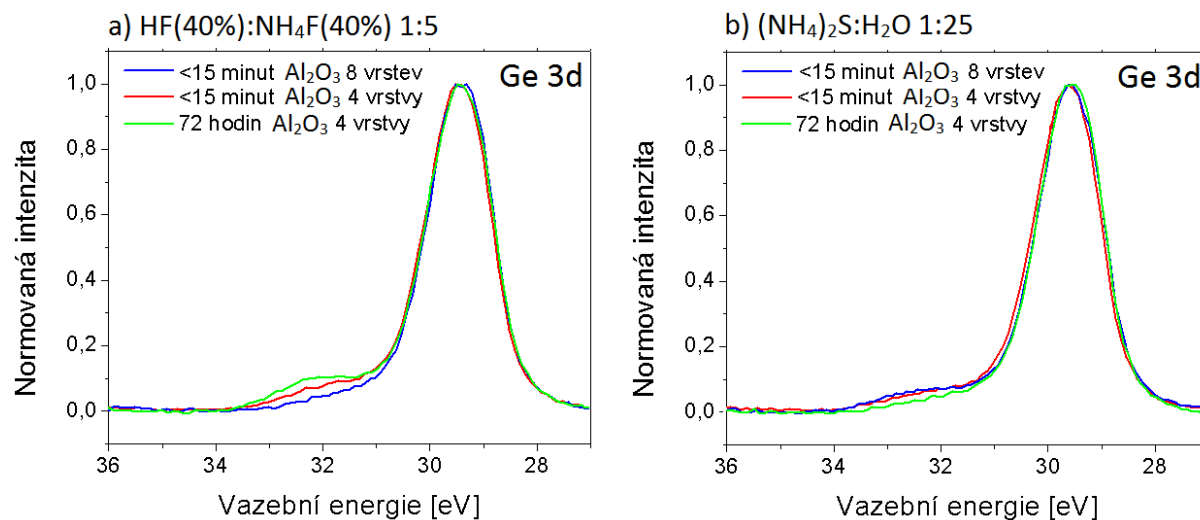
vystavení vzorku atmosferickým podmínkám vykazuje menší koncentraci oxidů než NHS-vzorek, na který nebyla nanášena žádná tenká vrstva. I přesto, že se na vzorku nachází oxidy, rostla jejich koncentrace v čase na hranici detekovatelnosti, což je první náznak toho, že kombinace leptání v  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  a depozice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  může být vhodná pasivační metoda. Vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vykazuje podobnou schopnost pasivovat HF- i NHS-vzorky. Z tohoto důvodu byla v dalším kroku práce snaha pasivovat germanium opět pomocí  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nyní ale nižším počet deponovaných vrstev.

Analogickým postupem, jako v předcházejících dvou odstavcích, probíhala depozice 4 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tedy na HF-vzorek a NHS-vzorek. Na spektru změřeném do 15 minut od depozice 4 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na HF-vzorek (Obrázek 5.3a)) lze vidět větší pík oxidů, než na spektru změřeném do 15 minut od depozice 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , které je v obrázku 5.3a) vyneseno také. Tuto skutečnost lze prezentovat tak, že koncentrace oxidů naměřených do 15 minut od depozice neroste se zvyšujícím se počtem deponovaných cyklů. V tomto případě se povrch Ge zdá být hůře pasivován než v případě depozice 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na vzorek leptaný stejnou metodou. Ze spektra, které bylo změřeno po 72 hodinách od depozice je patrné, že tento vzorek vykazuje větší známky oxidace než HF-vzorek, na který nebyla deponována žádná vrstva (Obrázek 5.2a)) a jehož spektrum bylo změřeno po 24 hodinách. Z toho lze usoudit, že metoda která kombinuje leptání pomocí HF a  $\text{NH}_4\text{F}$  a depozici 4 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebyla úspěšná.

Depozice 8 a 4 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na NHS-vzorky dopadly srovnatelně a dávají podobná spektra (Obrázek 5.3b)). Výsledky ukazují, že u HF-vzorků se kvalita pasivace povrchu germania zlepšuje s počtem deponovaných monovrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Naopak u NHS-vzorků

## 5. PŘÍPRAVA VZORKŮ S VYUŽITÍM ALD A JEJICH NÁSLEDNÁ ANALÝZA

není pozorováno, že by snížení počtu monovrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z 8 na 4 výrazně zhoršilo pasivaci vzorku.



Obrázek 5.3: a) XPS spektra Ge 3d píku HF-vzorku, na který byly nadeponovány 4 vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Spektra byla měřena do 15 minut od depozice a po 72 hodinách od depozice. Pro srovnání je také vyneseno spektrum HF-vzorku, na který bylo deponováno 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Lze vidět, že 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poskytlo vzorku lepší pasivaci oproti 4 vrstvám  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . b) XPS spektra Ge 3d píku NHS-vzorku, na který byly nadeponovány 4 vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Spektra byla měřena do 15 minut od depozice a po 72 hodinách od depozice. Lze spatřit, že v tomto případě pasivace pomocí 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dosahuje podobné účinnosti jako pasivace pomocí 4 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 6. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi pasivace povrchu germania. Součástí práce je rešeršní studie z vědeckých článků, které se zabývaly variantami a účinností vybraných pokusů o pasivaci povrchu Ge mokrou cestou. Konkrétně byly popsány metody pasivace při kterých autoři použili  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  a  $\text{HCl}$ . Dále práce obsahuje stručný popis metody XPS, která byla v této práci využívána pro analýzu připravených vzorků. Čtenář zde může také nalézt popis a možnosti metody ALD (Atomic Layer Deposition).

V prvních experimentech byla vyvíjena snaha o odstranění nativních oxidů germania mokrou cestou, přičemž byla hledána metoda, která by nejúčinněji odstraňovala nativní oxidy a zároveň by byla schopná co nejlépe pasivovat daný vzorek. Pasivace vzorku v této části práce byla požadována kvůli zajištění co nejmenšího zoxidování povrchu germania během transportu vzorku z chemické digestoře do ALD aparatury. Pro tento účel byla použita  $\text{H}_2\text{O}$ , roztoky  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  a  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$ . Detailnější popis použití těchto chemikálií lze nalézt v kapitole 3. Po leptání byla pomocí XPS určena koncentrace nativních oxidů v době do 15 minut od leptání a po 75, 150 a 225 minutách od leptání. Leptané vzorky vykazovaly některé podobné charakteristické rysy oxidace. U všech bylo např. zaznamenáno v čase postupné snižování koncentrace oxidu  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  a naopak nárůst koncentrace oxidu  $\text{GeO}_2$ . Překvapivé výsledky vykazoval vzorek leptaný v  $\text{H}_2\text{O}$ , protože koncentrace oxidů v čase u tohoto vzorku rostla podobně rychle, jako u dalších dvou vzorků, u kterých bylo očekáváno aspoň částečné vytvoření pasivační vrstvy.

V druhé části experimentu bylo využito ALD pro depozici tenkých vrstev na vzorky ošetřené pomocí  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  stejně jako v první fázi experimentu. Na vyleptané vzorky bylo deponováno 8 vrstev  $\text{SiO}_2$  s využitím plazmy a 8 a 4 vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  termálně. Pokus o pasivaci pomocí  $\text{SiO}_2$  nebyl úspěšný, protože ihned po depozici byly na vzorcích naměřeny velké koncentrace oxidů Ge. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že kyslíkové radikály, které byly při depozici použity, mají velmi vysokou reaktivitu, díky níž povrch vzorku zoxidovaly. Vyšší koncentrace oxidů než před depozicí byla naměřena také po depozici  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . To může být způsobeno vyšší teplotou a kyslíkovými částicemi zbytkové atmosféry ve vakuové komoře ALD aparatury, které pak mohou povrch snáze oxidovat. Při této vyšší teplotě mohlo dojít také k desorbci vrstvy pasivující vzorek po chemickém leptání. Po změření koncentrace oxidů na vzorcích leptaných v  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  a  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$ , na které bylo nadeponováno 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ukázalo, že vykazují menší rychlost oxidace než vzorky, které byly pasivovány pouze chemicky. Navíc se je povedlo pasivovat do té míry, že po 72 hodinách vystavení atmosferickým podmínkám byl u obou zaznamenán nárůst koncentrace oxidů na hranici detekovatelnosti metodou XPS. Vzorek, který byl leptán v  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  a následně se na něj deponovaly už jen 4 vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se nepovedlo vhodně pasivovat. Na spektru změřeném po 72 hodinách vystavení vzorku atmosferickým podmínkám je patrná větší koncentrace oxidů než na spektru pouze chemicky pasivovaného vzorku pomocí  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$  změřeném po 24 hodinách. To samé nelze říci o vzorku, který byl

## 6. ZÁVĚR

před depozicí ošetřen pomocí  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$ , protože po nanesení 8 i 4 vrstev byly změřeny podobné výsledky. Jako nejefektivnější z vyzkoušených pasivačních metod lze označit tu, která kombinuje leptání v  $(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}$  a depozici 4 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , protože vzorek pasivuje srovnatelně jako metoda, využívající leptání v  $\text{HF}(40\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$ , u které byla pozorována obdobná kvalita při nanesení 8 vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Součástí zadání byla také depozice vrstvy  $\text{HfO}_2$ , potřebné prekurzory pro depozici této vrstvy ale nebyly momentálně v ALD aparatuře dostupné. V budoucnu by bylo vhodné tuto vrstvu nadeponovat a poté takto připravené vzorky analyzovat. Tím by bylo možné získat další poznatky o růstu koncentrace oxidů během depozice a ověřit tak jeho příčinu během přípravy vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dle dosavadních předpokladů by mohlo být také příhodné snížit teplotu během depozice. Podle výrobcem dodaného receptu [29] pro depozici  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je možné tuto vrstvu připravovat od teploty  $25^\circ\text{C}$ .

Povrch Ge s nativními oxidy nevykazuje fotoluminiscenční vlastnosti kvůli nezářivé rekombinaci na rozhraní Ge- $\text{GeO}_x$  [30]. Naskýtá se zde tak otázka, zda by nebylo možné pozorovat zářivou rekombinaci na rozhraní germaniového povrchu s některou připravenou pasivační vrstvou. Tato problematika bude předmětem dalšího výzkumu navazujícího na tuto práci.



# Literatura

- [1] LOSCUTOFF, P. W. a S. F. BENT. Reactivity of the Germanium Surface: Chemical Passivation and Functionalization. *Annual Review of Physical Chemistry*. 2006, č. 57, s. 467–495.
- [2] CHUI, C. O., S. RAMANATHAN, B. B. TRIPLET a McIntyre P. C. Germanium MOS Capacitors Incorporating Ultrathin High- $\kappa$  Gate Dielectric. *Surface Science*. 2002, roč. 23, č. 8, s. 473–475.
- [3] ČECHAL, J. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. Brno: VUT, FSI, 2006. 204 s.
- [4] MATOLÍN, V. *Diagnostika povrchů a tenkých vrstev elektronově spektroskopickými metodami - XPS, AES* [online]. [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: [physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/evf075/xps-aes\\_p5.doc](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/evf075/xps-aes_p5.doc).
- [5] KINGSTON, R. H. Review of germanium surface phenomena. *Journal of Applied Physics*. 1956, č. 27, s. 101–114.
- [6] SCHMEISSER, D., R. D. SCHNELL, A. BOGEN, F.J. HIMPSEL a D. RIEGER. Surface oxidation states of germanium. *Surface Science*. 1986, č. 172, s. 455–465.
- [7] HOLLINGER, G. a F. J. HIMPSEL. Oxygen chemisorption and oxide formation on Si(111) and Si(100) surface. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1982, č. 1, s. 640–645.
- [8] HOLLINGER, G. a F. J. HIMPSEL. Probing the transition layer at the SiO<sub>2</sub>-Si interface using core level photoemission. *Applied Physics Letters*. 1984, č. 44, s. 93–95.
- [9] PRABHAKARAN, K. a T. OGINO. Oxidation of Ge(100) and Ge (111) surface: an UPS and XPS study. *Surface Science*. 1995, č. 3, s. 263–271.
- [10] B. ONSIA, et al. A study of the Influence of Typical Wet Chemical Treatments on the germanium Wafer Surface. *Solid State Phenom.* 2005, č. 103,104, s. 27–30.
- [11] HANRATH, T. a B. KORGEL. Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, roč. 126, č. 47, s. 15466–15472.
- [12] DEEGAN, T. a G. HUGHES. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the HF etching of native oxides on Ge(111) and Ge (100) surfaces. *Applied Surface Science*. 1998, č. 123, s. 66–70.
- [13] S. RIVILLON, et al. Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation. *Applied Physics Letters*. 2005, roč. 87, č. 25, s. 253101.
- [14] M. W. KLESSE, et al. Preparation of the Ge (001) surface towards fabrication of atomic-scale germanium devices. *Nanotechnology*. 2011, roč. 22, č. 14, s. 145604.

## LITERATURA

- [15] ČECHAL, J. a T. ŠIKOLA. *Metoda XPS v Laboratoři povrchů a tenkých vrstev ÚFI* [online]. [cit. 2014-02-02]. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/files/SpecPraktiIB/XPS.pdf>.
- [16] GEORGE, S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*. 2010, č. 110, s. 111–131.
- [17] NIINISTÖ, L. Atomic layer epitaxy. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1998, roč. 3, č. 2, s. 147–152.
- [18] GOODMAN, C. H. L. a M. V. PESSA. Atomic layer epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 1986, roč. 60, č. 3, s. 65–82.
- [19] NISHIZAWA, J., H. ABE a T. KURABAYASHI. Doping in molecular layer epitaxy. *Journal of The Electrochemical Society*. 1989, roč. 136, č. 2, s. 478–484.
- [20] SUNTOLA, T. Thirty Years of ALD. An Invited Talk at AVS. *AVS Topical Conference on Atomic Layer Deposition (ALD2004)*. 2004.
- [21] HIGASHI, G. S. a C. G. FLEMING. Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectrics. *Applied Physics Letters*. 1989, roč. 55, č. 19, s. 1963–1965.
- [22] RITALA, M., M. LESKELÄ, E. NYKÄNEN, P. SOININEN a L. NIINISTÖ. Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*. 1993, roč. 225, č. 1, s. 288–295.
- [23] YAMADA, A., B. SANG a M. KONAGAI. Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides. *Applied Surface Science*. 1997, roč. 112, s. 216–222.
- [24] PUURUNEN, R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*. 2005, roč. 97, č. 12, s. 121301.
- [25] ROSSNAGEL, S. M., A. SHERMAN a F. TURNER. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2000, roč. 18, č. 4, s. 2016–2020.
- [26] KIM, H., C. CABRAL JR., C. LAVOIE a S. M. ROSSNAGEL. Diffusion barrier properties of transition metal thin films grown by plasma-enhanced atomic-layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2002, roč. 20, č. 4, s. 1321–1326.
- [27] HEIL, S. B. S., P. KUDLACEK, E. LANGEREIS, R. ENGELN, M. C. M. van de SANDEN a W. M. M. KESSELS. In situ reaction mechanism studies of plasma-assisted atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*. 2006, roč. 89, č. 13, s. 131505–131505.
- [28] LANGEREIS, E., M. CREATORE, S. B. S. HEIL, M. C. M. VAN DE SANDEN a W. M. M. KESSELS. Plasma-assisted atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moisture permeation barriers on polymers. *Applied Physics Letters*. 2006, roč. 89, č. 8, s. 081915–081915.
- [29] LIN, W. *Fiji Thermal and Plasma Atomic Layer Deposition System (ALD) By Ultratech (Cambridge)* [online]. 2013 [cit. 2014-04-20]. Dostupné z: [http://www.nanolab.ucla.edu/pdf/ALD\\_Fiji.pdf](http://www.nanolab.ucla.edu/pdf/ALD_Fiji.pdf).
- [30] HASHEMI, F. S. M., S. THOMBARE, A. F. MORRAL, M. L. BRONGERSMA a P. C. MCINTYRE. Effects of surface oxide formation on germanium nanowire band-edge photoluminescence. *Applied Physics Letters*. 2013, roč. 102, č. 25, s. 251122.